

ZONGULDAK BOKSİTİNİN TERMAL ÖZELLİKLERİNE TANE BOYUTUNUN ETKİSİ

A.ALP

SAÜ.Müh. Fak. Metalurji ve Malzeme Müh.Böl., Esentepe/Adapazarı.

ÖZET

Türkiye şu anda değerlendirilemeyen diasporitik boksit cevherlerinin büyük bir potansiyeline sahiptir. Gelecekte alumina üretiminde bu cevherlerin önem kazanacağı açıktır. Zonguldak-Kokaksu bölgesi boksitlerinin termal özelliklerinin ve tane boyutunun bu özelliklere etkisinin incelenmesi çalışmanın ana amacıdır. Çalışmalarda kullanılan diasporitik boksit numuneleri -20+65, 65+100 ve -100+200 mesh boyutlarında olacak şekilde öğütülüp elenmiştir. Termal analiz çalışmaları dinamik metod ile gerçekleştirilmiştir. Üç numunenin kızdırma kayıpları sırasıyla %12,36, %11,63 ve %11,46 olarak bulunmuştur. Dinamik metotla yapılan çalışmalarda diferansiyel termal analiz (DTA), termogravimetrik analiz (TG) ve derivatografik termogravimetrik analiz (DTG) eğrileri aynı anda elde edilmiştir. Yapılan X-ışını analiz neticesi sonucunda Zonguldak boksitinin bileşenleri kalitatif olarak tespit edilmiştir.

I. BOKSİT VE ÖZELLİKLERİ

Gibsit gibi trihidrat ile böhmit ve diasporit gibi monohidratların bir karışımı olarak tarif edilen "boksit" terimi, alkali toprak alkali ve silis içeriği düşük, aluminaca zengin ürünler için kullanılmaktadır. Boksit cevheri terimi ise, halen ekonomik olarak değerlendirilebilen yada gelecekte değerlendirilebilecek en az % 45-50 Al_2O_3 , en fazla % 20-25 Fe_2O_3 ve % 3-5 SiO_2 içeren boksitler için kullanılmaktadır [1]. Boksitler genellikle çeşitli bileşenleri ve birçok elementleri birarada içeren kompleks cevherlerdir [2]. Hematit, götit, siderit, limonit, manyetit ve pirit gibi demir mineralleri yanında kaolinit, tridimit, kristobalit, anatas, rutil ve kalsit gibi mineralleri de içerebilen boksitler 1-7 mohs sertliğinde ve 2,5-3,5 g/cm^3 yoğunluğunda olup, genellikle kırmızı kahve, nadiren ise sarı, gri ve beyaz olmak üzere çok değişik renklerde bulunabilmektedir [3]. Toprağımsı ve killi görünümüne sahip boksitlerin yanında masif, oldukça sert ve parlak olanları ile oolitik, pisolitik nodüllü ve bantlı yapılı olanları da mevcuttur [4]. Boksitin yoğunluğunun ve renginin değişiklik göstermesi onun gözeneklerinin

çokluğu veya azlığı ile içinde bulunan demirli minerallerin miktarından ileri gelmektedir [5].

Kristalin halinde olmayan ve teorik olarak % 74 alumina içeren bir mineral olan boksit tüketiminin yaklaşık % 90' ı alüminyum üretimine yöneliktir [6, 7]. Çok önemli bir alüminyum cevheri olmasının yanında elektrik fırınlarında eritilerek alüminalı aşındırıcıların hazırlanmasında, bir bağlayıcı katılıp pişirilmesi ile refrakter sanayiinde kullanılan boksitten bazı kimyasal maddelerin üretiminde yararlanılmaktadır [5, 8]. Beyaz çimento yapımında, ham şekerin renginin giderilmesi, yağların filtrasyonu ve süzme işlemlerinde kullanılabilir [7].

Boksitlerin oluşum tarzına göre lateritik ve karstik boksitler şeklinde iki gruba ayrılmaktadır. Lateritik boksitler alüminyumca zengin çeşitli silikat kayaçlarının aşınması ve yıkanması sonucu oluşmaktadır. Bunlara silikat boksitleri de denilmektedir. Bunların oluşması için bol yağışlı, ılık tropikal iklimler, geçirgenliği ve tektonik stabilitesi olan kayaçlar en uygun ortamlardır. Diğer elementlerin yüzey akıntılarıyla yıkanması alüminyumca zenginleşmeyi sağlamaktadır [6]. Değişen kayacın bazik kayaç olması durumunda boksitteki demir tenörü yüksek olmakta ve çoğu kez de laterit adı verilen tortul cevherler oluşmaktadır [9]. Karstik boksitler kalker ve dolomitlerin karstik boşluklarında oluşmaktadır. Alüminyumcu başka ortamlarda çözümlenmiş olan asidik karakterli yüzey suları kalkerler içersinde nötralleşerek alüminyumca zenginleşmeye neden olmaktadır [6]. Bu şekilde oluşan karstik tip boksitlere daha çok Akdeniz ülkelerinde rastlanıldığı belirtilmektedir [9].

Boksitler, oluşumu sırasında ana yatakta birikme şekline bağlı olarak, otokton ve allokton boksitler şeklinde de ikiye ayrılmaktadır. Otokton terimi ile boksitin yerinde ve silikatlı kayaçlar üzerinde oluştuğu ifade edilirken, allokton ile oluştuğu yerden taşınarak başka bir yerde çökelen sedimentler tip boksitler anlaşılmaktadır [10]. Mineralojik bileşimine bağlı olarak boksitleri saf gibsitik, kuvars içeren gibsitik, karışık (gibsitik+böhmitik), böhmitik ve diasporitik boksitler olmak üzere beş ayrı sınıfta toplamak mümkündür [2, 11]. Saf gibsitik boksitlerle

kuvars içeren gibsitik boksitler en çok rastlanan boksit tipleri olup, temel olarak lateritik boksitler sınıfına girmektedirler. Bu grup boksitlere genel olarak gibsitik boksitler denilmekte ve bunlardaki monohidrat bileşimindeki Al_2O_3 içeriği ise % 5 den daha az olmaktadır. Böhmik ya da diasporitik veya karışık boksitler her ne kadar bir miktar gibsitik boksit içerebilirlerse de bunlar genel olarak karstik boksitlerdir. Al_2O_3 içeriğinin en az % 5 inin diaspora bağlı olduğu boksitler, diasporitik boksit adını almaktadır [11].

Ülkemizdeki boksit yataklarının % 95 i Toros kuşağı içinde yer almaktadır. Bunun dışında Zonguldak ili Kokaksu yöresinde de boksit yatağı bulunmaktadır. Çalışmamızın da konusunu teşkil eden bu yöre boksitleri toplam beş milyon tonluk bir işletilebilir rezerve sahip olması açısından son derece önem arz etmektedir. Türkiye'deki boksit yataklarının toplam rezervi yaklaşık 427,1 milyon ton olup, bunun 61,3 milyon tonu muhtemel ve 365,8 milyon tonu mümkün rezerv olarak tahmin edilmektedir [4].

II. TERMAL ANALİZ YÖNTEMLERİ

Termal analizin esası, sıcaklık değişmesine karşı bir katı maddenin fiziksel ve kimyasal reaksiyonlar sonucunda özelliklerindeki değişimlerin ölçülmesi ve yorumlanmasıdır. Sıcaklığa bağlı değişkenin ne olduğuna (enerji, ağırlık, boyut, vs) bakılmaksızın ölçüm yapılır [12]. Bütün termal analiz yöntemlerinin çıktısını etkileyen iki değişken atmosfer ve termal değişimdir. Yapılacak işleme bağlı olarak, bütün termal analiz cihazlarında inert veya reaktif ortam, alçak veya yüksek basınç sağlanmalıdır [7].

II.1. Termogravimetrik Analiz

Bir maddenin değişik şartlarda kütlelerini koruyabilme kabiliyetini (termal stabilite) incelemek için "Termobalans" uygun bir teknik olmaktadır [14, 15]. Termogravimetrimin esası, bir maddede sıcaklık tesiri ile vuku bulan bir veya birkaç gazın dışarıya çıkması veya bağlanması ile yani ağırlık kayıpları veya artışları ile kendini gösteren bir veya birkaç reaksiyonun, ısıtılan numunenin özel bir terazide sürekli olarak tartılması yardımı ile incelenmesidir. Bu gibi cihazlara da Termobalans denilmektedir [16, 17]. Kısaca, termogravimetrik analiz (TG), numunenin kütleindeki değişmeyi sıcaklığın fonksiyonu olarak kaydeden bir tekniktir. TG eğrisiyle bir numunedeki bileşenleri tanımak çok zordur. Buna rağmen kantitatif analiz amacı ile yapılacak termal analiz metotları içinde en uygun olanı termogravimetridir. Ölçülmüş ağırlık değişimlerinin sayısal değerleri, reaksiyonların stokiometrik ilgilerini açıklar ve kesin hesaplamalar yapılabilir [18]. Termogravimetrik analiz için olağan sıcaklık alanı 1200 °C ye kadardır. Örnek ağırlıkları 1-300 mg. arasında, ağırlık değişimi duyarlılığı

ise birkaç mikrogram mertebesinde olmalıdır [13].

II.2 Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

DTA, incelenecek maddeyi sabit bir hızda ısıtırken meydana gelen ekzotermik ve endotermik reaksiyonların görüldüğü sıcaklıkları kaydetmekten ibarettir. DTA ile analizde esas, deney maddesi ile standart inert bir maddenin (Al_2O_3) ısıtılmaları sırasında aralarındaki ısı farklarının doğurduğu termoelektrik akımın değerlendirilmesi sonucu T ve ΔT arasında çizilen grafiğe dayanır [12]. Dinamik bir metot olan DTA' in sonuçları, minerallerin belirlenmesi ve özelliklerinin tespiti için uygulanan fiziksel bir metottan daha çok deneysel şartlara bağlıdır [19-20].

DTA sonuçlarının çok önemli bir özelliği pik sıcaklığıdır ki bu sıcaklık çok kesin bir şekilde ölçülebilir. Bu yüzden pik sıcaklığı DTA' in en karakteristik özelliği olarak bilinmektedir [19]. Fakat bir reaksiyonun başlangıcı olan ilk sıcaklık da gerçekten önemlidir. Çünkü termodinamik olarak bu daha doğru bir noktadır. Halbuki bu sıcaklık çok doğru olarak ölçülemeyebilir [21]. Pik sıcaklığı, numune kabının yapısı, termokupl bölgesi, ısıtma hızı, paketlenme yoğunluğu ve maddenin miktarı gibi numuneler ve aparatlarla ilgili bir çok faktöre bağlıdır [19]. DTA çalışma sıcaklık aralığı oldukça geniştir. Hücreler, sıvı azot sıcaklığından (-190 °C)-1600 °C sıcaklığa geçişlere izin verecek özellikte olmaktadır. Tipik örnek miktarları 0,1-100 mg. arasında değişmekte, daha az miktarlar ise örnek içindeki termal yükselmeleri düşürme gayesiyle tavsiye edilmektedir. Yaklaşık 0,002 °C' ye kadar termal duyarlılık söz konusudur [13].

DTA yöntemi ile genelde katı ve sıvı bir numunenin ısıtılması ve yahut soğutulması esnasında enerjideki bir değişmeyi içeren prosesler ile tüm reaksiyonlar incelenebilir. DTA ve DSC ile entalpideki değişimleri belirlenebilmesi yönünde çalışmalar da gerçekleştirilmektedir [22]. Çeşitli mineral ve kayalar hakkında DTA yöntemi kullanılarak aşağıdaki prosesler incelenilmektedir [15, 19, 20].

- 1) Isıtma süresince endotermik reaksiyonların oluştuğu prosesler :
 - a) Dehidrasyon b) Dehidroksilasyon c) Dekompozisyon d) Transformasyon e) Manyetik değişim f) Sinterleme ve ergime g) Minerallerin buharlaştırılması ve yoğunlaştırılması.
- 2) Ekzotermik reaksiyonların oluştuğu prosesler :
 - a) Oksidasyon b) Amorf halden kristal yapı oluşumu.

Tabiatta mevcut olan binlerce mineralin %80'den fazlası en azından bu termal etkilerin birine sahiptir. Bu ise DTA' in bu mineralleri belirlemek için kullanılabileceği manasına gelmektedir [16, 23, 24]. Diğer taraftan, çeşitli termoanalitik metotların kullanıldığı katı yakıtların termal

dekompozisyonunun incelenmesinde de en çok kullanılan TG ve DTA olmaktadır [25].

DTA diyagramlarında sıcaklık, sıcaklık farkı (ΔT) ve pik alanları ölçülebilmektedir. Bunlar fırın atmosferi, numune krozesinin ve termokuplların düzeni ve çeşidi, numunenin paketlenme yoğunluğu ve tane büyüklüğü, inert malzemenin çeşidi, ısıtma hızı, numunenin miktarı vb. faktörlerden etkilenebilecektir [20, 23, 24]. Bu faktörlerden ısıtma hızının etkisini görmek için siderit ile ilgili yapılan birçok çalışmada, kullanılan farklı ısıtma hızlarından dolayı piklerin sayısı ve pik sıcaklıkları farklı çıkmaktadır. Yavaş ısıtma durumunda sadece kuvvetli ekzotermik pik görülürken (demirin oksidasyonu), ısıtma hızlarının artmasıyla pik sıcaklıklarında da artış gözükmekte, farklı bir ısıtma hızında dekompozisyonun ileri gelen endotermik bir pik daha gözükülebilmektedir. Fakat daha fazla dikkati çeken olay, pik sıcaklıklarının gaz ürünler veren mineralin miktarına bağlı olmasıdır. Gaz ürünlerin çıkışı dehidratasyon veya dehidroksilasyon (gaz ürün H_2O) ve dekompozisyon (örneğin karbonatlar için gaz ürün CO_2) sonunda olmaktadır[20].

II.2.1. DTA ile minerallerin belirlenmesi

Minerallerin belirlenmesi ve değerlendirilmesi amacı için iki çok önemli özellik olan pik sıcaklığı ve pik yüksekliği (ΔT) oldukça yüksek standardize edilmiş analiz şartlarında elde edilmesi gerekmektedir[26]. DTA analizinde 1. adım, pik sıcaklığı bilinen çeşitli minerallerin belirgin özelliklerini gösteren kimlik diyagramları ile, bilinmeyen bir mineralin datasını karşılaştırmak

olacaktır. Bu diyagramlardaki her iki parametre de 100 mg ağırlığındaki mineralden elde edilmişlerdir. Eğer çalışılan numune herhangi bir mineralin (örneğin minerallerin bir karışımında) 100 mg'dan daha az içerir ise bir zorluk ortaya çıkar ki, buda aynı mineral için standart diyagramlarda verilen ΔT ve pik sıcaklıkları değerlerinden farklı olacak olmasıdır. Muhtelif verinin sebep olabileceği diğer zorluk yapısal hatalar nedeniyledir. Düşük sıcaklıklarda oluşmuş çeşitli kristal yada fiziksel hatalar içeren mineraller, anahtar(kimlik) diyagramlarda bir noktadan bir çizgiye kadar değişiklik göstermektedir[20].

TG ve DTA ile elde edilen davranış ve ısıtma rejimi sırasında gözlenen sonuçlar aşağıdaki Tablo-4 de görülebilmektedir[18].

II.3. Derivatografik Termogravimetrik Analiz

Termoanalitik metotlarla (TG ve DTA) ölçme yapılırken termik dekompozisyon esnasındaki kinetik olayların aynı anda meydana gelmesi, ölçme hataları meydana getirebilmektedir [27]. TG eğrisi ile bir numunedeki bileşenleri tanımak çok zordur. Ancak DTA ve TG'in beraber uygulanmaları halinde daha yararlı sonuçlar alınmaktadır. Buna rağmen, bu metotla incelenen numunede ısı etkilerinin sebep olduğu ağırlık değişmelerinin hızı aynı anda ölçülememektedir. Bu yüzden, termo analitik çalışmalarda yeni ölçme prensiplerinin ortaya konulması ve yeni metotların geliştirilmesi gerekmiştir. Bu maksatla da derivatografik termal analiz (DTG) metotları geliştirilmiştir [15, 28].

Tablo-4. TG ve DTA ile elde edilen davranış ve ısıtma rejimi sırasında gözlenen sonuçlar.

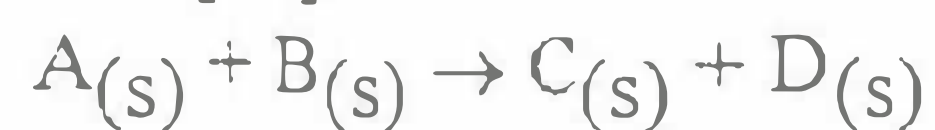
Davranış Türü	Ağırlıktaki Değişme		Termal Sonuç	
	Artma	Azalma	Endotermik	Ekzotermik
Adsorbsiyon ve Absorbsiyon	1	-	-	1
Desorbsiyon	-	1	1	-
Dehidratasyon yahut desolvation	-	1	1	-
Kristalin geçişi	-	-	1	1
Ergime	-	-	1	-
Buharlaştırma	-	1	1	-
Süblimasyon	-	1	1	-
Dekompozisyon	-	1	1	1
Oksidan indirme	-	1	-	1
Katı hal reaksiyonu	-	1/2*	1	1
Katı-gaz reaksiyonu	1	-	1	1

* Bazı katı hal reaksiyonları ağırlık değişimi ile aşağıdaki gibi ilerler:



Burada (s) ve (g) sırasıyla katı ve gaz fazları göstermektedir. Herhangi bir ağırlık değişimi olmaksızın

meydana gelebilecek reaksiyonlar da aşağıdaki gibi gösterilebilir [18]:



Derivatografi tek kağıt üzerine numunenin DTA, TG, DTG ve sıcaklık grafiklerini kaydedebilen termal analiz sistemidir. Bu sistem analitik terazi, fırın, sıcaklık programlayıcısı, numune ve referans madde krezeleri, voltaj regülatörü, galvanometrik ışık kirişi, fotografik kaydediciden ibarettir. Çalışılan miktar 10 mg–10 g arasındadır. Fırın atmosferik basınçta olduğunda yalnızca N₂, O₂, CO₂, Ar gazı kullanılabilir [14].

II.3.1. Bir derivativ aletin çalışma prensibi

Bir mıknatıs ve indüksiyon bobini içeren çok basit bir aletten oluşmaktadır. Mıknatıs bir çubuk bir terazinin koluna asılıdır ve bunun her iki kutbu da çok geniş bir dönme miktarına sahip iki bobin ile çevrelenmiştir. Terazi hareket etmediği sürece voltaj bobinlerde elektrik akımı meydana getirmez. Bir ağırlık değişimi vuku bulduğu zaman magnet hareket eder ve ağırlık değişimi ile orantılı olarak voltaj bobinde bir elektrik akımı meydana getirir. Böylece hareketlilikle onun oranı arasında derivativ bir ilgi olur. Bobinin sonuna birleştirilmiş galvanometre ağırlık değişim oranını (DTG) kaydederken, terazinin ağırlık değişimini ölçüp kaydettiğini görmek kolaylaşır. Aynı zamanda derivatograf bir DTA aleti olarak da işler. Örnek ve referans maddesi özel şekilli platin potaya konur ve termokupllarla birleştirilmiş sayıcı, potanın altındaki girişe yerleştirilir. Termokupl devresindeki bir galvanometre, referans maddesi ve örnek arasındaki sıcaklık farkını (ΔT) ölçerken, örneğe birleştirilmiş başka termokupl ise örneğin sıcaklığını gösterir. Kantitatif tayin TG, kalitatif değerlendirme ise DTG eğrisi üzerinden yapılır. Fakat DTG eğrisi yardımıyla daha yüksek bir doğruluğa ulaşılabilir. DTG, ağırlık değişimi sırasında meydana gelen dönüşümleri ve onların karakteristik sıcaklıklarını, özellikle dönüşümlerin başlangıç ve bitişini DTA eğrisinden daha kesin bir şekilde gösterir [29].

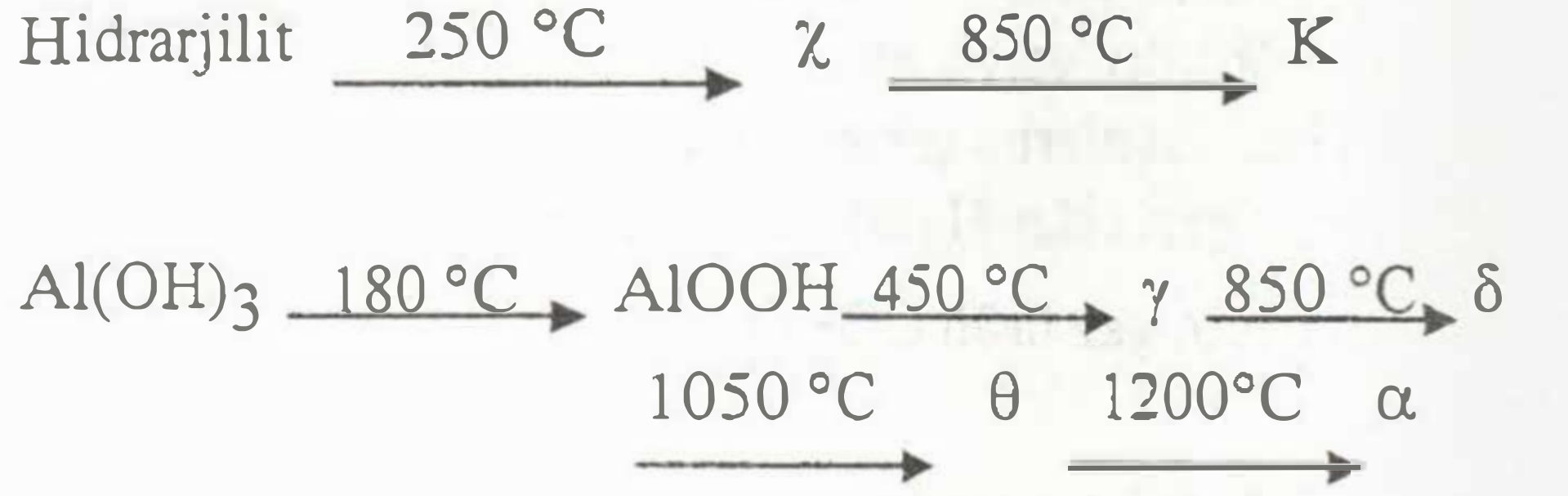
II.4. Simultane Metodların Gelişmesi

Çoğu durumlarda tek bir termal analiz metodunun kullanımı, verilen sistem hakkında yeterli bilgiyi sağlayamaz. Bazen analitik metotlar gibi yardımcı ve tamamlayıcı bilgileri verecek diğer termal analiz metotları gerekebilir. Örneğin tüm DTA ve DSC verileri termogravimetri tarafından tamamlanır [30]. Eğer çıkan ürünler gaz halinde ise, çıkan gazı analiz metodu (EGA) problemin çözümünde çok iyi kalitatif ve uygun kantitatif sonuçlar vermesi nedeni ile çok etkili bir metottur [31]. Aynı şekilde Termogravimetri(TG) eğrisi mevcut bileşenleri yalnız başına göstermeyebilir. Numunenin TG eğrisi yanında aynı zamanda derivativ termogravimetri(DTG) eğrisi de kaydedilirse içerik daha açık hale gelir. DTG piki farklı mineral komponentlerinin karakteristik tek sıcaklık değerlerini TG eğrisinden daha kesin bir şekilde gösterir. DTA eğrisi bize biraz daha ilave önemli bilgiler sunar. Fakat örnekten sülfür(VI)

oksit yahut karbondioksit çıkıp çıkmadığını belirlemek için gaz analiz metotlarından biri olan EGA(evolved gas analysis) metodunun kullanımı sonuçları daha kesin bir hale getirebilmektedir[32]. Özellikle karbonat, sülfat, pirit ve organik maddeler içeren çeşitli mineral ve kayaların belirlenebilmesi için TG, DTA ve EGA metotlarının birlikte kullanımı büyük avantaj ve kolaylıklar sağlamaktadır[33-35].

II.5. Boksitin Termal Analizi İle İlgili Literatürde Yapılan Çalışmalar

Yapılan termal çalışmalarda aluminyum hidroksitlerin Al₂O₃'e termal dönüşümü incelenmiş olup, bunlardan birinde hidrarjilitin(gibsitin) iki farklı rota izleyerek aşağıdaki şekilde termal dönüşüme uğradığı tespit edilirken, diğerinde ise dört farklı yolu izleyerek α -Al₂O₃ e dönüştüğü belirlenmiştir[36, 37].



Korneva ve arkadaşları gibsitik, böhmitik ve diasporitik boksitlerin ısıtılmaları esnasında meydana gelen bütün termal değişimleri TG, DTG ve DTA analizi, X-ışını ve IR spektroskopisi tekniklerinin uygulanması ile incelemiş, özellikle gibsitik ve diasporitik boksitlerin öğütülme şekillerinin(havada veya suda) ve sürelerinin TG, DTG ve DTA eğrileri üzerine etkilerini de belirlemişlerdir[38]. Çeşitli mineral, toprak ve kayalardaki karbonat, sülfat, pirit ve organik maddelerin simultane TG, DTG, DTA ve EGA metotlarının birlikte kullanımı ile belirlenmesi çalışmaları Paulik tarafından gerçekleştirilmişti [33, 34]. Saf gibsit, böhmit ve kaolin ve bunların bir veya birkaçını veya tümünü içeren beş ayrı boksit cevherinin TG, DTG, DTA metotları ve kalorimetri çalışmaları ile termal analizi yapılmış, ayrıca sonuçlar X-ışınları analiz sonuçları ile karşılaştırmalı olarak incelenmiştir[39]. İzotermal ve dinamik şartlar altında boksitte bulunan demir oksidin hidrojen ile indirgenmesi ve boksitin dehidratasyonu incelenmiştir. Dehidratasyonun 3 adımda gerçekleştiği, 1. adımda 580 °K civarında suyun %80 inin, 690-850 °K deki 2. Adım-da suyun %15 inin ayrıldığı, kalan %5 lik su yüzdesinin tamamen bünyeden ayrılmasının sürekli ve çok yavaş olarak ancak 1470 °K gibi yüksek sıcaklık istediği, bu sıcaklıkta dehidratasyona uğrayan numunelerin yüzey alanının ise çok azaldığı gözlenmiştir. Demir oksitlerin indirgenme oranının daha çok dehidratasyon prosesinin sıcaklığına bağlı olduğu ve sıcaklığın artışı ile azaldığı tespit edilmiştir[40]. Gerek piritik, gerekse sideritik boksitlerin termogravimetrik analizinin yapıldığı çalışmada aynı zamanda DTA, DTG, X-ışınları ve gaz titrimetri metotları ile de numuneler incelenmiş, elde edilen sonuçlar karşılaştırmalı olarak

ayrıca irdelenmiştir. Karbonatlar ve sülfür bileşenlerini içeren boksitlerin analizi için özellikle gaz titrimetri metodu ile birleştirilmiş TG'in uygun olduğu, kompleks bileşenler içeren boksitin içeriğinin belirlenebilmesi için X-ışınları analizinin de ek olarak uygulanması gerektiği belirtilmektedir[41]. Değişik ülkelere ait gibsitik, böhmütik ve diasporitik boksitlerin TG, DTG, DTA, DSC ve termosonometri metotları ile termal analizi yapılmış olup, her bir boksitin endotermik reaksiyonların pik sıcaklık aralıkları, boksitlerin aktif hale geldikleri sıcaklık aralıkları, belirli sıcaklığa kadarki ağırlık kayıpları tablo halinde verilmiş ve analizlerden elde edilen eğrilerde gösterilmiştir[42]. Jammu (Hindistan) boksitlerinde (kaolinit, böhmüt ve diasporit) 950-1900 °C arasındaki değişik sıcaklıklarda meydana gelen termal reaksiyonlar X-ray toz difraksiyonu metodu ile incelenmiş, 1200-1400 °C'lerde müllitin oluştuğu, daha sonra müllitin 1900 °C'ler

civarında camsı faza dönüştüğü, 950 °C den itibaren de yapıdaki Al_2O_3 ün tamamının $\alpha-Al_2O_3$ şeklinde olduğu gözlenmiştir[43]. Hindistan'ın Salal bölgesi boksitleri üzerinde yapılan kimyasal, dehidratasyon, diferansiyel termal ve X-ışınları analiz çalışmaları sonucu elde edilen eğrilerin değerlendirilmesi sonucu boksitin kaolin, böhmüt, diasporit, dikit ve biraz da serbest silis içerdiği tespit edilmiştir[44].

III. MATERYAL VE METOD

Çalışmalarda kullanılan boksit numuneleri Zonguldak-Kokaksu bölgesinden temin edilmiştir. İtina ile temizlenen numuneler -20+65, -65+100, -100+200 mesh tane boyutlarında elenmiş olup kimyasal analizi Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Zonguldak boksitinin kimyasal analizi.

Bileşenler	%	Bileşenler	%	Bileşenler	%	Bileşenler	%
Al_2O_3	45,98	CaO	1,82	Na_2O	0,14	Diğer	0,49
Fe_2O_3	24,80	ZnO	0,05	CuO	0,05		
SiO_2	13,98	K_2O	0,24	K.Kayıbı	12,45		

III.1. Termal Analiz Çalışmaları

Çalışmalarda aynı anda diferansiyel termal analiz(DTA), termogravimetrik analiz(TG), derivatografik termogravimetrik analiz(DTG) ve sıcaklık eğrilerini beraberce çizebilen STA 429/316 model Netzch marka simultane termal analiz cihazı kullanılmıştır. Numunedeki yapısal değişimleri incelemek için 25-1200 °C aralığında 10 °C/dak. ısı artış entervali ve 120 mm/saat kağıt hızı seçilmiş olup, 200 mg.'lık numuneler kullanılmıştır. Bütün bu eşzamanlı işlemler sırasında ısı karşısında değişkenlik göstermeyen inert bir referans madde olan 1600 °C'ye kadar kızdırılmış kaolin kullanılmıştır. Termal analiz çalışmaları yukarıda belirtilen üç farklı tane boyu için de gerçekleştirilmiş olup, tane boyunun boksitin termal özelliklerine etkileri incelenmiştir.

III.2. X-Işını Çalışması

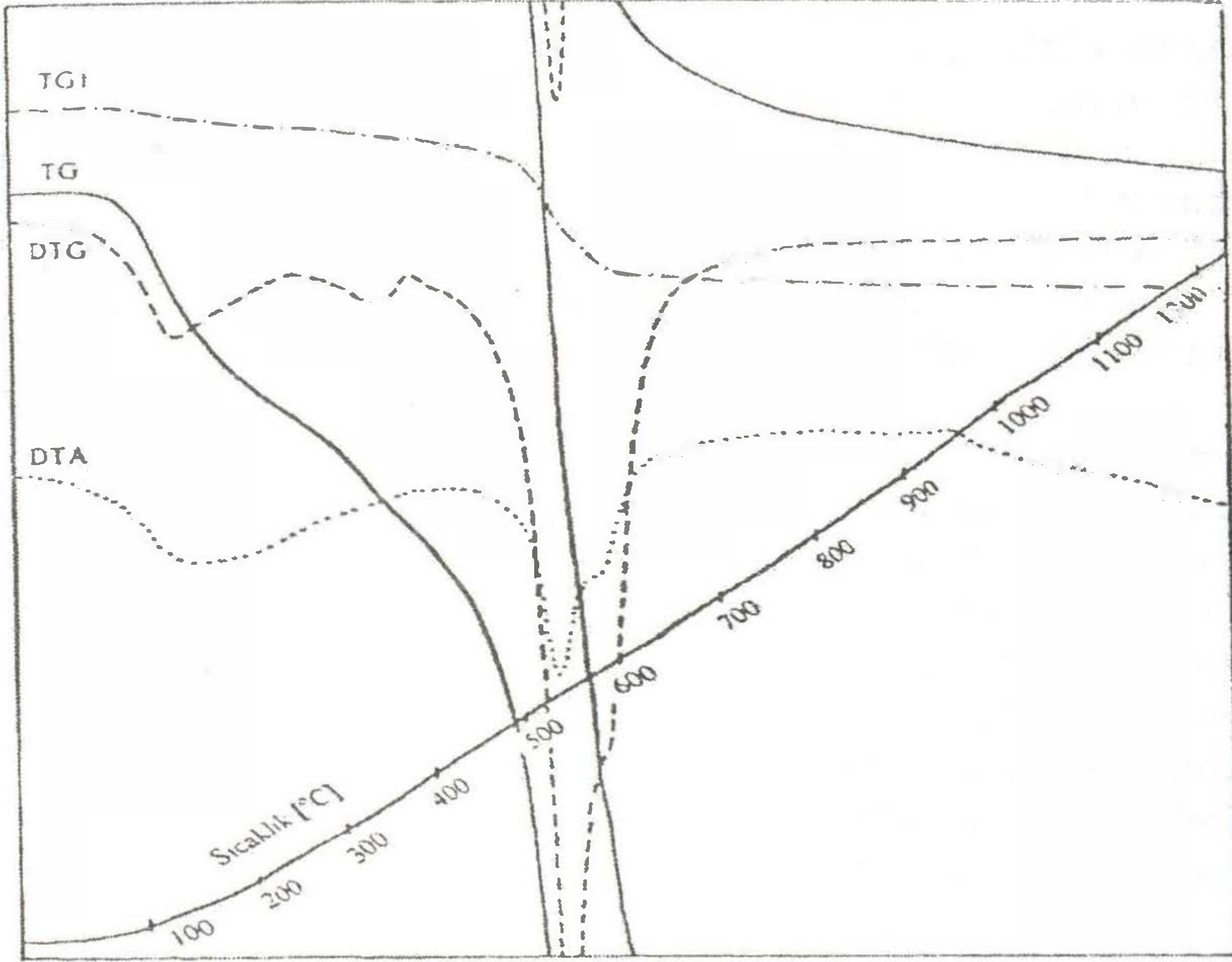
Bu çalışmada Philips marka cihaz Cu-K α anotlu tüpe sahip bir X-ışını difraktometresi kullanılmıştır. Tarama açısı 20-60 ° ve tarama hızı 1 °/dak. olarak seçilerek, numunedeki kristal yapıları bileşikler belirlenmiştir.

IV. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

IV.1. Termal Analiz Çalışmaları

Prensipieri II.1'de belirtildiği gibi gerçekleştirilen termal analiz sonucu -20+65 mesh tane boyutuna sahip numunenin TG, DTG ve DTA eğrileri Şekil 1'de verilmiştir.

Şekil 1 incelendiğinde mineralde asıl ağırlık kaybı 380-710 °C'ler arasında meydana gelmektedir. Bu sıcaklık aralığında % 9,59'luk bir ağırlık kaybının iki adımda olduğu görülmektedir. Bu, toplam ağırlık kaybının (%12,36) % 70'ine tekabül etmektedir. Bu ağırlık kaybına neden olan olayın endotermik olduğu ve 540 ve 580 °C'lerde ve iki adımda meydana geldiği DTA eğrisinden anlaşılmaktadır. 540 °C'de görülen büyük endotermik pik boksitin kristal suyunun çıkışına ait olup, boksitte % 7,85'lik ağırlık kaybına denk gelmektedir. Diasporitler için literatürde verilen endotermik pik sıcaklıkları göz önüne alındığında mineralin diasporitik olduğu söylenebilir [20, 45]. Bölge boksitleri hakkında yapılan diğer bir çalışmada, mineraldeki Al_2O_3 'ün çok büyük bir kısmının diasporitik yapıda olduğu belirtilmiştir [46]. Ayrıca X-ışını analiz çalışması da

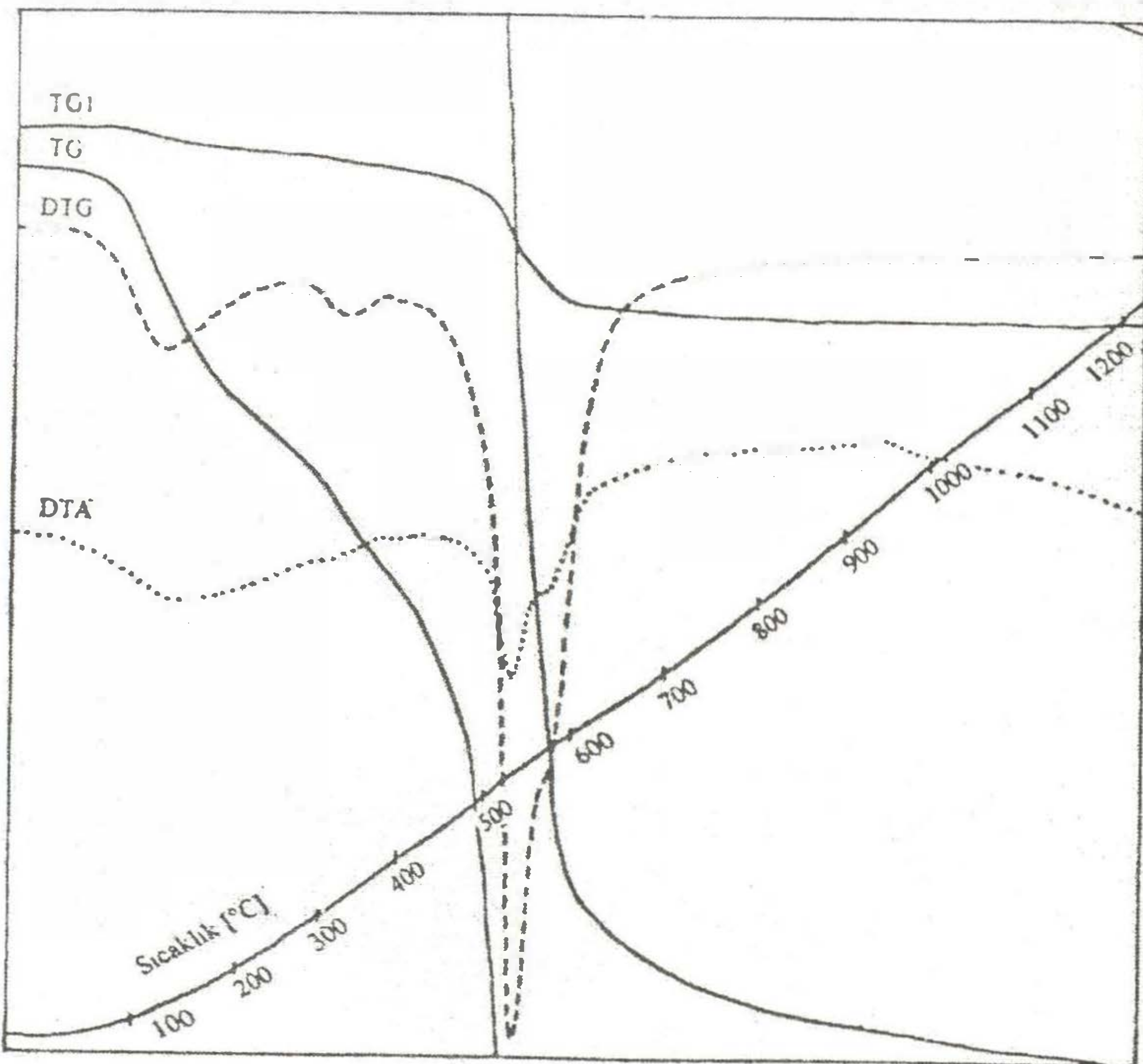


Şekil 1. -20+65 mesh tane boyut dağılımına sahip Zonguldak boksit numunesinin TG, DTG ve DTA eğrileri.

bunu doğrulamaktadır (Şekil 4). DTA'da 580 °C'deki endotermik pikin ise kaolinden ileri geldiği anlaşılmıştır [32]. Bu olayı 950 °C'de görülen küçük ekzotermik pik de doğrulamaktadır. Kaolinin 960 °C'ler civarında kaolin/müllit dönüşümü sonucunda küçük bir ekzotermik pik verdiği literatürde bildirilmiştir [20]. Kaolinin dehidratasyonundan ileri gelen ağırlık azalmasının bu tane boyutu için % 1,74 olduğu hesaplanmıştır. DTG eğrisinde 35-267 °C'ler arasında görülen ağırlık kaybı DTA eğrisinde 45 °C'de büyük bir endotermik pik şeklinde

belirmekte olup, boksitteki fiziksel suyun çıkışına aittir. Gene DTG eğrisinde 267-380 °C arasında görülen piki DTA'da açıklayıcı net bir pik olmasa da, bunun boksitlerde az da olsa var olabileceği bildirilen gibsitin dehidratasyonundan dolayı oluşabileceği belirtilmektedir [47].

-65+100 mesh tane boyut dağılımına sahip boksit cevheri üzerinde yapılan termal analiz çalışmaları sonunda elde edilen TG, DTG ve DTA eğrileri aşağıda Şekil 2'de verilmiştir.

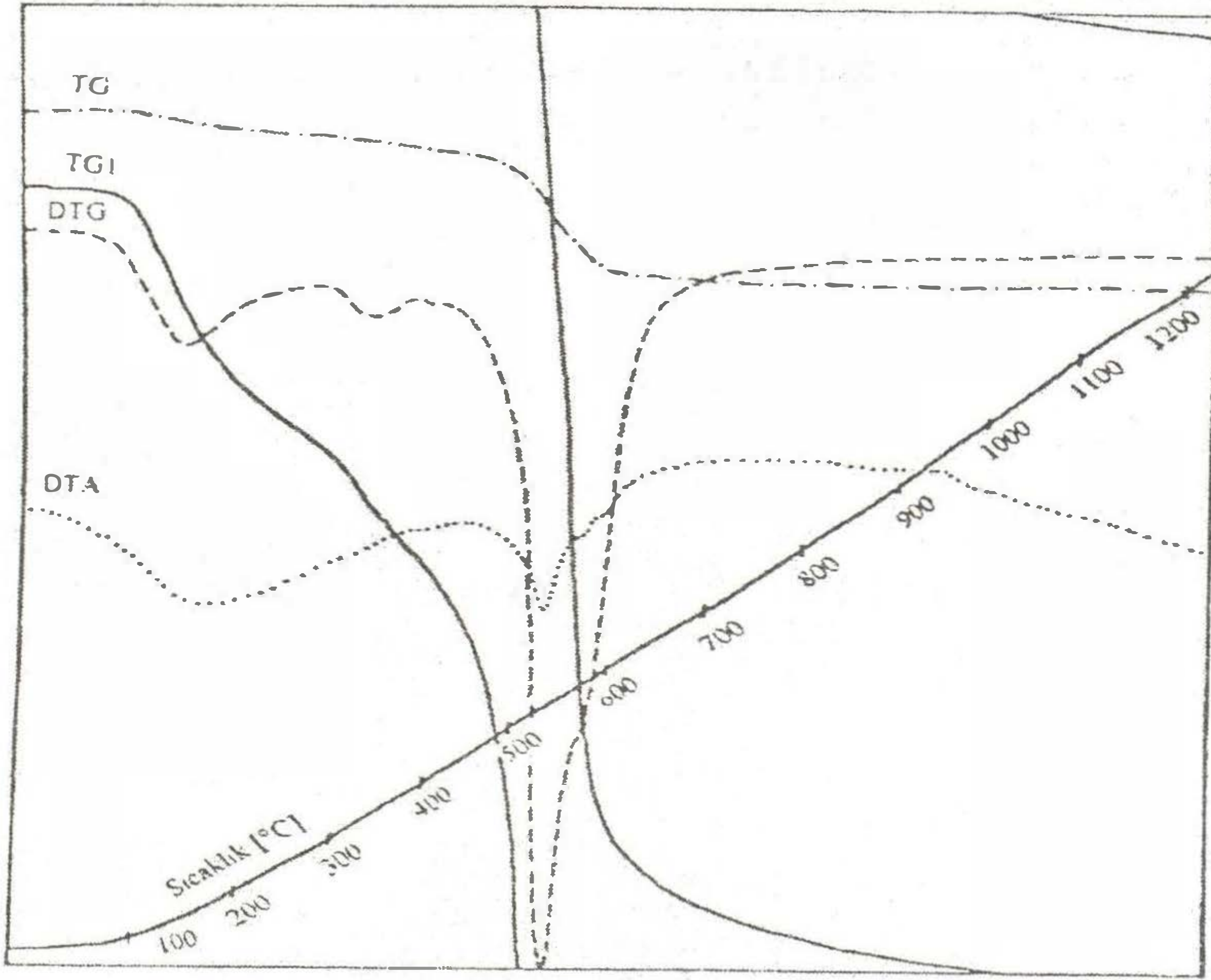


Şekil 2.-65+100 mesh tane boyut dağılımına sahip Zonguldak boksit numunesinin TG, DTG ve DTA eğrileri.

Şekil 2'den görüldüğü gibi bu tane boyutunda asıl ağırlık kaybı 375-685 °C'ler arasında meydana gelmekte olup, % 8,59'luk bu kayıp toplam kaybın (%11,63) %74'üdür. Gerek DTG ve gerekse DTA eğrisinden bu ağırlık kaybının da iki adımda meydana geldiği görülecektir. DTG eğrisinde 375-560 °C'ler arasında meydana gelen ağırlık kaybı, DTA eğrisinde 575 °C'deki endotermik pike karşılık gelmekte olup, boksitteki kaolinitin kristal suyunun çıkışına aittir. 940 °C'deki küçük bir endotermik pik de bunu doğrulamaktadır. DTG eğrisinde 45-260 °C arasındaki pik numunede toplam % 1,64 lük ağırlık

kaybına neden olmakta, bu ise DTA'da yaklaşık 150 °C de büyük bir endotermik pik olarak görülmektedir. Bu pik, örnekten fiziksel su çıkışını temsil etmektedir. DTG eğrisinde 260-375 °C'ler arasında görülen piki, DTA'da 320 °C'deki küçük endotermik olay açıklamaktadır. Bunun da gipsitin kristal suyunun uzaklaşmasından ileri geldiği anlaşılmaktadır.

-100+200 mesh tane boyutuna sahip boksitin termal analizi sonucu elde edilen TG, DTG ve DTA eğrileri Şekil 3'de görülmektedir.



Şekil 3.-100+200 mesh tane boyut dağılımına sahip Zonguldak boksit numunesinin TG, DTG ve DTA eğrileri.

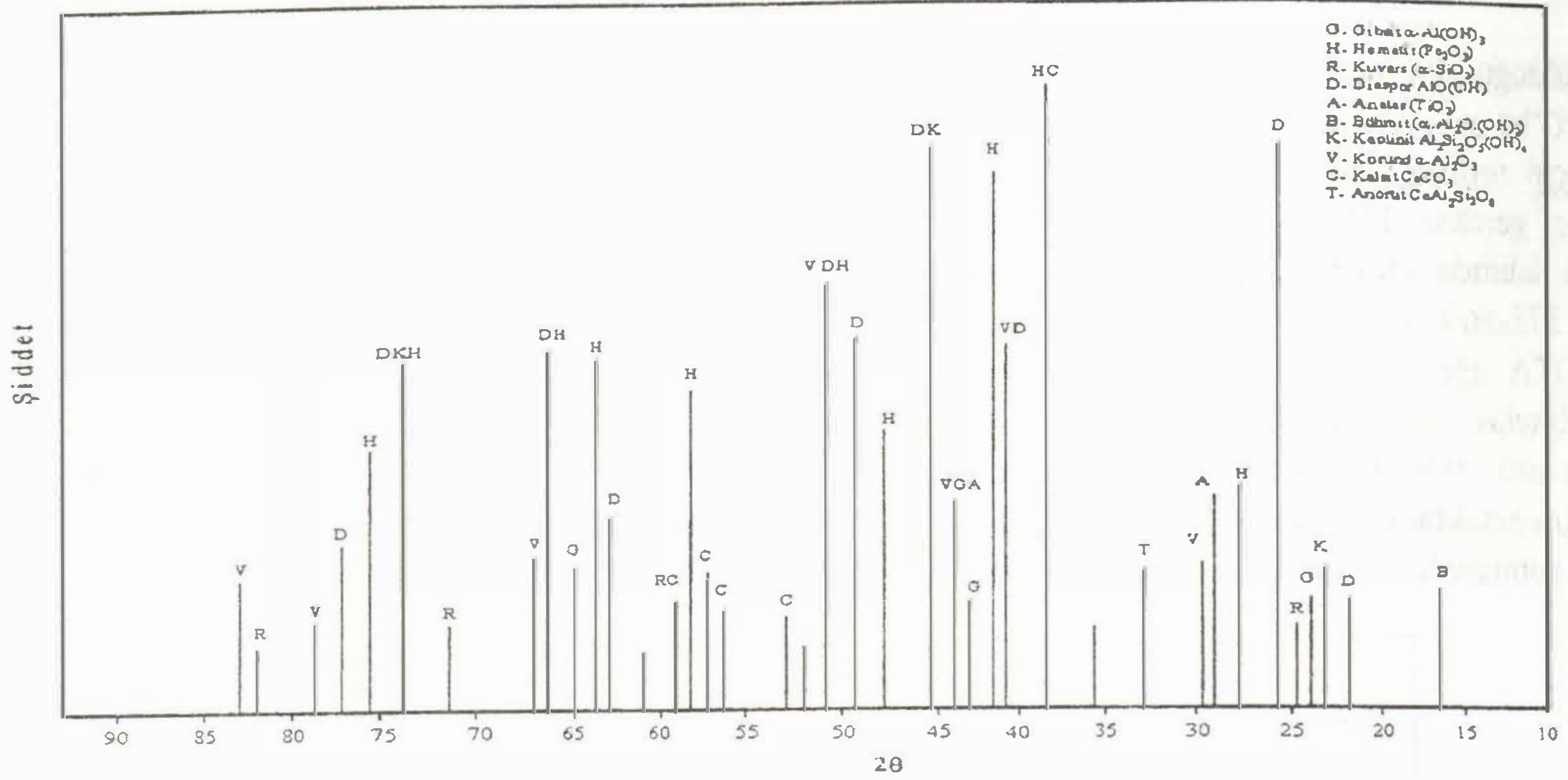
TG eğrisi üzerinde yapılan hesaplamalar -100+200 meshlik partikül boyutuna sahip numunede % 11,46'lık ağırlık kaybının meydana geldiği bulunmuştur. 380-570 °C'ler arasında % 8,55'lik ağırlık kaybı meydana gelmekte olup, toplam ağırlık kaybının % 75'ine tekabül etmektedir. DTG eğrisinde 380-570 °C'ler arasında görülen büyük pik, DTA eğrisinde 530 °C'deki endotermik pik tarafından açıklanmaktadır. Bu olayın boksite bağlı kristal suyun gazlaşmasından ileri geldiği görülmektedir. DTG eğrisinde 570-715 °C'ler arasında görülen pik ise DTA eğrisinde 575 ve 595 °C'lerde iki küçük pik şeklinde gözükmiştir. İlk pikin kaolinit, ikinci pikin ise cevherdeki hematit ve titan gibi katışkıların katalitik etkisiyle düşük sıcaklıkta parçalanmış kalsite ait olduğu söylenebilir. Şekil 4'deki X-ışını grafiği de bunu doğrulamaktadır. DTG eğrisinde 285-380 °C arasında görülen ve % 0,65'lik ağırlık kaybına karşılık gelen pik, DTA eğrisinde 325 °C'de çok küçük yayvan bir

endotermik pik şeklinde açığa çıkmaktadır. Bu ise gipsitin dehidratasyonuna aittir.

IV.2. X-ışını Analiz Çalışması

Prensipieri II.2'de belirtildiği gibi yapılan X-ışını analiz çalışması neticesinde Zonguldak boksitin kalitatif analizi gerçekleştirilmiş olup, elde edilen pikler ve analiz sonuçları Şekil 4'de verilmiştir.

Şekil 4'deki pikleri tanımlayan d (veya 2θ) ve oranlanmış şiddet değerleri ASTM kartlarıyla karşılaştırılmış ve her bir pikin analizi yapılarak temsil ettiği muhtemel fazlar belirlenmiştir. Bulunan fazların incelenmesinden boksit numunesinin içerdiği alüminanın büyük bir oranda diasporite bağlı olduğu, fakat bunun yanında alüminyum oksitinin az bir kısmının gipsit, böhmite, kaolinit ve anortite bağlı olduğu, bir kısmının ise korund



Şekil 4. Zonguldak boksitinin X-ışını grafiği.

olarak serbest halde bulunduğu tespit edilmiştir. Ayrıca silisin çoğunun kaolinit ve anortit yapısında bağlı, ancak bir kısmının da α -kuvars halinde serbest olduğu bulunmuştur. Demirin hematit, titanın ise anatas formunda kristallendiği, mineralde çok az da kalsitin bulunduğu tespit edilmiştir.

V. SONUÇLAR

Sonuç olarak şunlar ifade edilebilir:

- Birçok mineral, karakteristik termal sonuçlar gösterir ve bunların yorumlanması ile belirlenebilir.
- X-ray analizi ile karşılaştırıldığında, opal vb. gibi amorf minerallerin, bazı son derece düzensiz(hatalı) minerallerin, killerden yahut demir sedimentlerinden elde edilen mineraller gibi sedimentler minerallerin X-ışınları ile belirlenmesine göre DTA analizi bazı avantajlara sahiptir.
- Çok kuvvetli termal sonuçlar gösteren(sülfitler, karbonatlar) mineraller durumunda, belirleme hassasiyeti X-ışınları analizinden daha yüksek olabilmektedir.
- DTA'in minerallerin belirlenmesi için X-ışınları analizinden daima daha iyi bir metottur denilememekle birlikte tecrübeli bir DTA yorumcusunun ellerinde DTA metodu, minerallerin belirlenmesi yahut hammaddelerin uygunluğunun kontrolü için kıymetli bir metottur. X-ışını eğrileri ile birlikte yapılan yorumların doğruluk derecesi son derece artmaktadır.
- Bu çalışmada gerçekleştirilen dinamik metotla yapılan termal analiz sonuçları Zonguldak boksitinin diasporitik olduğunu, 540 °C civarında kristal yapısının zayıflayarak entalpisinin yükseldiği belirlenmiştir.
- Tane boyutunun artması termal bozunmayı geciktirmekte, pik sıcaklıklarını artırmaktadır.
- Bu yöre boksitlerinden alumina üretimi konusunda istifade edilmesi düşünüldüğünde, eğer bir ön kalsinasyon uygulanması gerekiyorsa bunun 600°C' den daha yüksek sıcaklıklarda uygulanması gerektiği ortaya çıkmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] VALETON, I., Developments in Soil Science:1, Bauxite, Elsevier Publishing Company, New York, 1972.
- [2] BAHÇECİ, A., Türkiye Aluminyum Yataklarının Özellikleri, Ülke Olanakları, MTA'nın Aluminyum Aramacılığındaki Yeri, Bir Örnek Olarak Seydişehir Yatağı, Ankara, 1985.
- [3] ÖKE, Ü.Y., Boksitlerden Alumina Üretimi ve Seydişehir Alumina Fabrikası, Metalurji Dergisi, Aluminyum Özel Sayısı, 44-47, Ekim-1994.
- [4] TEPEBAŞI, E., Dünyada ve Türkiyede Boksit , Metalurji Dergisi, 36-43, Ekim-1994.
- [5] Türkiye Sınai Kalkınma Bankası A.Ş., Aluminyum, Yayın No: Kimya-10, İstanbul, 1979.
- [6] Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Aluminyum Hammaddeleri (Boksit), Başbakanlık DPT, Yayın No: DPT: 2121-ÖİK: 326, Ankara, 1988.
- [7] BRADY, G.S., CLAUSER, H.R., Materials Handbook Mc Graw-Hill Book Company, 13 th Edition, New York, 1991.
- [8] DENNIS, W.H, Ter. :TULGAR, E., Demirden Gayri Metaller Metalurjisi, Kısım-I, İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi Ofset Atölyesi, 1987.
- [9] AYDOĞANLI, O., ERSOY, H., KOCAEFE, M., Türkiye Aluminyum Envanteri, MTA Enstitüsü Yayınlarından, No: 181, Ankara, 1980.

- [10] ÖZKOÇAK, O., Sedimenter Demir, Manganez ve Aluminyum Yataklarının Özellikleri ve Oluşum Koşulları, MTA Eğitim Serisi, No:22, Ankara, 1980.
- [11] SIGMOND, G., SOLYMAR, K., TOTH, P., Ter:GENÇER, E., NEMLİ, H.F., Boksitten Alumina Üretiminin Kimyasal Temeli ve Teknolojisi, Aluterv-FKI, 1979.
- [12] POPESCU, C. , SEGAL, E. ,On The Differences Between Linear and Non-Linear Temperature Programmes, J. of Thermal Anal, 24(1982) 309 – 310.
- [13] LEVY, P.F. ,Thermal Analysis-an OVERTVIEW, International Laboratory 61-71 Jan / Feb. 1971.
- [14] ERDOĞAN, B. , ALPUT, O. , Metal Bloku DTA Yönteminde Kalibrasyon , IV. Kimya ve Kim. Müh. Sempozyumu 10-12 Haziran 1987, Elazığ, 286 – 287.
- [15] WALTON, H. F. , Principles and Methods of Chemical Analysis, Vol. 17, 196 – 201, 1979.
- [16] EWING, G. W. , Instrumental Methods of Analysis, Editors : Elving P. O. Kolt Hoff I. M., John Wiley and Sons, USA 1974.
- [17] TEREM, H. F. , Termogravimetri ve Türkiyedeki Tatbikatı, TÜBİTAK V. Bilim Kongresi, Mühendislik Araştırma Grubu Tebliği, İstanbul, 1- 25, 1975.
- [18] MACKENZIE, R. C. , Differential Thermal Analysis, Vol.1, Academic Press, New York 1970.
- [19] WHITEHEAD, W. L. , BREGER, I.A, Volum Differential Thermal Analysis, 111, 272–281, 1950.
- [20] SYMKATZ-KLOSS W., Differ. Thermal Analy.– Application. and Result in Mineralogy Newyork, 1974.
- [21] GORBACHEV, V. M. ,A Method Determining The Starting Temperature Of The Thermal Effect, J. of Thermal Analysis, 19(1980), 377–380.
- [22] MARTI, E. , HEIBER O. , GEOFF FROY, A. , Enthalpy Determination by DSC and DTA, Thermal Analy., 7.th Int. Conf. on Ther. Analy Vol. 1 Edited : MILLER, B. , John Wiley and Sons, New Jersey , 1982.
- [23] SHISKIN, Y. U. ,The Role of The Reference Material in Differential Thermal Analysis , J. of Ther. Anal., 27(1983)113 – 124.
- [24] OSWALD, H. R. ,WIEDEMANN H.G. ,Factors Influencing Thermoanalytical Curves, Journal of Thermal Anal., 12 (1977) 147 – 168.
- [25] IWANCIW, E. ,ZAYAC , J. KUSTOWSKI L. ,Zeszyt Naukave Akademi Gorniczo – Hutniczes Im. Stanslawa Staszica 308 – 1972.
- [26] Redfern, J.P., "Application of Thermal Analysis", J.of Ther. Anal., 27(1983), 427-438.
- [27] Kirk – Oethmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2.nd Edition, Editorial Board H. F. Mark Vol. 20, John Wiley and Sons, 1967
- [28] MACKENZIE, R. C. , Numen Clature in Thermal Analysis, 21(1981), 173 – 175.
- [29] ALP, A., YILDIZ, K., AYDIN, A.O., Termal Analiz Yöntemleri ve Uygulamaları, Metalurji Dergisi, Haziran-1997/108, 11-17.
- [30] WENDLAND W.M. , Thermal Methods of Analysis, Editors : Elving, P.J. Kulthoff, USA, 1974.
- [31] EMMERICH W. D. , KAISENBERGER E., Simultaneous TG-DTA Mass Spectrometry to 1550, Journal of Thermal Analysis, 2.nd Edition , New Deilhi, 1996, 68–79.
- [32] PAULIK, P., PAULIK, J., "Simultaneous Techniques in Thermal Analysis", The Analyst, V.103, No.1226, 417-437, May-1978.
- [33] Paulik, F., Arnold, M., "Simultaneous TG, DTA and EGA Technique for the Determination of Carbonate, Sulphate, Pyrite and Organic Material in Minerals, Soils and Rocks", J.of Ther. Anal., 39(1993), 1079-1090.
- [34] Paulik, J., Paulik, F., Arnold, M., "Simultaneous TG, DTG, DTA ve EGA Technique for the Determination of Carbonate, Sulphate, Pyrite and Organic Material in Minerals, Soils and Rocks", Journal of Thermal Analysis, 25(1982), 327-340.
- [35] Paulik, J., Paulik, F., "Thermogastitrimetrische Untersuchung von Bauxiten", Thermal Analysis, V.1, Proceedings Third Icta Davos, 1971, 489-495.
- [36] DEXPERT, H., LARUE, J.F., MUTIN, I., MORAWECK, B., BERTAUD, Y., and RENOUPREZ, A., Thermal Transformation of Transition Aluminas, Journal of Metals, 17-21, November-1985.
- [37] MEHTA, S.K., KALSATRO, A., Kinetics and Hydrothermal Transformation of Gibbsite, Journal of Thermal Analysis, 367(1991), 267-275.
- [38] KORNEVA,T.A.,YUSUPOV,T.S., LUKJANOVA, L.G., GUSEV, G.M., Thermal Analysis of Mechanically Activated Bauxites, Thermal Analysis, Vol.2-Proceedings Fourt ICTA Budapest, 659-666,1974.

[39] QUINSON, J.F., MURAT, M., BOUSTER, C., Thermal Evaluation of Bauxites. Compared Study by Calorimetry and by TG, DTG, DTA Methods, Analytical Implications, Trav. ICSOBA, 13(1976) 329-338.

[40] MACIEJEWSKI, M., RICHARZ, W.H., Thermal Analysis of Bauxite, *Chimia*-39, Nr.2-3, 68-73, Feb.-Mar.-1985.

[41] SUKE, S.K., SOLYMAR, K., TOTH, P., Thermogravimetric Examination of Sideritic and Pyritic Bauxites, *Erzmetall*-35, Nr.11, 564-568, 1982.

[42] HOLM, J.L., LONVIK, K., Investigation of Some European and South American Bauxites by Thermogravimetry, 7 th Int.Conf. on Thermal Analysis Vol.1, Ed.:Miller,B., John Wiley and Sons, 306-312, 1982.

[43] MEHTA, S.K., KALSATRO, A., High Temperature Solid-State Transformation in Jammu Bauxite, *Journal of Thermal Analysis*, 38(1992) 2455-2458.

[44] KHOSLA, S.N., KOUL, V.K., Chemical, Dehydration, Differential Thermal and X-ray Analysis of Salal Bauxite Deposites, *Journal of Thermal Analysis*, 30(1985) 137-143.

[45] ERDEY, F., PAULIK, J., PAULIK, F., Neuere Ergebnisse der Thermo-Derivatographie, *Microchemie Acta*, 4-5, 699-712, 1966.

[46] KOZA, F.G., Zonguldak (Kokaksu) Bölgesi Boksitlerinden Alumina Üretim Parametrelerinin Saptanması ve Ekonomik Değerlendirilmesi, Doktora Tezi, İTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Matbaası, 1985.

[47] MACKENZIE, W.M., Thermal Methods of Analysis, Vol:1, Academic Press, New York, 1970.